

学校编码: 10384

密级_____

学号: 20720071150032

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

含氟低表面能材料的制备及其性能研究

Fabrication of the materials containing fluorine with low
surface free energy and their properties

张良俊

指导教师姓名: 戴李宗 教授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2010 年 月

论文答辩日期: 2010 年 月

2010 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

润湿性是固体表面的重要性质之一,主要由表面的化学组成和微观几何结构共同决定。近年来,随着微纳米技术的飞速发展以及仿生学研究的兴起,人们对在固体上构筑特殊润湿性表面表现出了极大的兴趣。氟原子半径小、电负性大,与碳原子组成共价键时,C-F键长短,键能大,碳骨架外层排列紧密,并且由于F原子间的排斥作用,形成螺旋结构排列,对主链碳原子和碳链骨架形成有效屏蔽作用,故氟碳化合物表现出卓越的低表面能、化学稳定性、耐腐蚀等性能。含氟单体易与结构相似的丙烯酸酯类单体共聚,并且具有低的表面能及表面张力。含氟(甲基)丙烯酸(酯)共聚物具有“三高”(即高耐候性、高耐热性、高稳定性)、“两憎”(憎水、憎油)的特性,在日常生活和工业生产中获得了大量的应用。

本文采用溶液聚合,在以丙烯酸六氟丁酯为含氟单体改性(甲基)丙烯酸(酯)共聚物的基础上,引入含硅单体,合成了含氟硅(甲基)丙烯酸(酯)共聚物。探讨了聚合温度、引发剂的选择及用量对聚合过程和单体转化率的影响。FT-IR红外光谱分析、DSC测试及XPS能谱分析显示丙烯酸六氟丁酯和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷与(甲基)丙烯酸(酯)单体发生了共聚,形成了氟硅共聚物。XPS能谱分析、共聚物膜吸水率测试和静态接触角测试表明在氟原子自组装作用和硅原子微相分离作用下,含氟硅共聚物膜表面获得了低表面能,具有良好的疏水防污性能。差示扫描量热分析(DSC)和热重分析(TGA)表明(甲基)丙烯酸(酯)共聚物在引入氟单体和硅单体后,热分解温度(T_d)和热稳定性都有较大的提高。

环境友好型含氟聚合物的研究与开发,特别是含氟聚合物乳液的合成及应用研究是有机氟材料发展的必然趋势。在传统乳液聚合中都要加入乳化剂,以使体系稳定和成核。在无皂乳液聚合体系中没有乳化剂存在,胶粒主要通过结合在聚合物链或其端基上的离子基团、亲水基团等而得以稳定。无皂乳液具有许多传统乳液无可比拟的优点,受到越来越多的关注。

本文用甲基丙烯酸(MAA)与丙烯酸丁酯(BA)的齐聚物作为无皂乳液的

反应型乳化剂，制备了含氟（甲基）丙烯酸（酯）共聚物。探讨了前躯体 BA 和 MAA 的用量、聚合温度的选择及引发剂的用量对无皂乳液聚合过程的影响。通过红外分析和 XPS 能谱对含氟（甲基）丙烯酸（酯）共聚物的化学组成和元素含量进行了分析。共聚物膜的静态接触角和吸水率测试表明由于 F 的自组装效益，其获得了低表面能，具有良好的疏水性。DSC 分析和 TGA 分析显示含氟（甲基）丙烯酸（酯）共聚物在 HFBA 引入后，热分解温度和热稳定性都获得了提高。

关键词：低表面能 氟共聚物 无皂乳液 接触角

Abstract

Wettability of a solid surface is an important property governed by both the surface energy and the geometric structure. In recent years, much research effort has been devoted to generating special wettabilities, by combining the fabrication of geometric structure and chemical modification. Because of their small size, fluorine atoms can shield a fluorinated carbon atom without any steric stress. Fluorine is difficult to polarize. This results in low intermolecular force and high thermal, chemical and weather resistance, low coefficient of friction, non-wettability by water and low surface tension of fluoropolymer. Among various fluorine-containing polymers, fluorine-containing acrylate polymers with perfluoroalkyl groups have shown extraordinary characteristics. Therefore, fluorine-containing acrylic polymers have attracted a great deal of attention of many researchers due to their unique properties and promising applications.

In this paper, the copolymer containing fluorine-silicon was prepared by solution polymerization with hexafluorobutyl acrylate, γ -(trimethoxysilyl) propyl methacrylate and acrylic monomers. The structure and properties of the copolymer were characterized by FT-IR, XPS and TG. Furthermore the contact angles of water and oil on the film of the copolymer containing fluorine-silicon and its water absorption were tested. The results show that the copolymer containing fluorine-silicon possesses good thermal stability, low water absorption and excellent water and oil resistance.

There is enormous room for future development of environment-friendly fluorine-containing polymers. Compared with traditional emulsifier polymerization, the emulsion-free polymerization has its own advantages, such as simple, low-cost, and environment-friendly, has been investigated widely. These colloids in the emulsifier-free polymerization have the uniform size, "clear" surfaces and good stability under different conditions.

In this paper, emulsifier-free latices of Fluorine-containing acrylate copolymers

were successfully synthesized by emulsifier-free polymerization. The relationships of amount of BA and MAA with the coagulum content and monomer conversion of emulsifier-free polymerization were researched. The results of FTIR and XPS proved that the perfluoroalkyl groups of HFBA were introduced into copolymer chains. TEM micrographs and DLS measurements revealed that the morphology of emulsifier-free latex particles. The tests of water contact angle, DSC analysis and TGA analysis indicated that the wetting-resistance and the thermal stability of the copolymers were evidently enhanced after perfluoroalkyl groups were introduced into polymer chains.

Keywords: low surface free energy; fluorine-containing polymer; emulsifier-free latex; contact angle

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪 论	1
1.1 表面润湿的理论基础	1
1.2 表面自由能与接触角	4
1.2.1 表面自由能	4
1.2.2 接触角的定义及杨氏方程	4
1.2.3 润湿与接触角的关系	5
1.3 低表面能的研究	6
1.3.1 低表面能固体	6
1.3.2 疏水表面的构筑方法	7
1.4 氟改性（甲基）丙烯酸（酯）聚合物	9
1.4.1 氟化学的基本知识	10
1.4.2 含氟高分子的结构与特性	10
1.4.3 含氟（甲基）丙烯酸（酯）聚合物	11
1.4.3.1 含氟（甲基）丙烯酸（酯）聚合物的研究.....	12
1.4.3.2 含氟（甲基）丙烯酸（酯）聚合物的应用.....	14
1.5 本论文的研究内容和目的	18
参 考 文 献	18
第二章 氟硅（甲基）丙烯酸（酯）共聚物的制备与表征.....	27

2.1 实验部分	28
2.1.1 原料与仪器	28
2.1.2 共聚物树脂的制备	29
2.1.3 测试分析	30
2.1.3.1 固含量及转化率	30
2.1.3.2 红外光谱分析	30
2.1.3.3 共聚物膜的表面接触角测试	31
2.1.3.4 共聚物膜吸水率测试	31
2.1.3.5 XPS 能谱 (X 射线光电子能谱) 分析	31
2.1.3.6 热重分析 (TGA) 及差热分析	31
2.2 结果与讨论	32
2.2.1 聚合温度的选择	32
2.2.2 引发剂的选择	33
2.2.2.1 引发剂用量	33
2.2.2.2 引发剂加入方式的选择	34
2.2.3 共聚物膜的红外分析	35
2.2.4 共聚物膜的吸水率	37
2.2.5 共聚物膜的接触角测试	38
2.2.6 XPS 能谱分析	39
2.2.7 共聚物膜的热性能分析	41
2.2.7.1 差示扫描量热分析 (DSC)	41
2.2.7.2 热重分析 (TGA)	43
2.3 本章小结	44
参 考 文 献	44
第三章 含氟 (甲基) 丙烯酸 (酯) 无皂乳液及其性能	49

3.1 实验部分	50
3.1.1 原料与仪器	50
3.1.2 含氟（甲基）丙烯酸酯无皂乳液的制备	51
3.1.3 分析测试	51
3.1.3.1 固含量及转化率.....	51
3.1.3.2 无皂乳液的聚合稳定性.....	52
3.1.3.3 无皂乳液的稳定性.....	52
3.1.3.4 红外光谱分析.....	53
3.1.3.5 乳胶粒的尺寸及分布.....	53
3.1.3.6 乳胶粒的形貌测试.....	53
3.1.3.7 共聚物膜吸水率测试.....	53
3.1.3.8 共聚物膜的接触角测试.....	53
3.1.3.9 共聚物膜的热性能分析.....	53
3.1.3.10 XPS 能谱分析	54
3.2 结果与讨论	54
3.2.1 聚合温度的选择	54
3.2.2 引发剂的选择	56
3.2.3 齐聚物前驱体的选择	57
3.2.4 无皂乳液的稳定性	61
3.2.5 共聚物组成及结构分析	61
3.2.5.1 红外光谱分析.....	61
3.2.5.2 XPS 能谱分析	63
3.2.6 乳胶粒的形貌和尺寸	64
3.2.7 共聚物膜的接触角和吸水率	65
3.2.7.1 共聚物膜的接触角.....	65
3.2.7.2 共聚物膜的吸水率.....	65

3.2.8 共聚物膜的热性能分析	66
3.2.8.1 差示扫描量热分析 (DSC)	66
3.2.8.2 热失重分析 (TGA)	67
3.2.9 无皂乳液聚合机理的探讨	68
3.3 本章小结	69
参 考 文 献	69
第四章 全文结论	73
附 录.....	74
致 谢.....	75

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	III
1 Introduction.....	1
1.1 Theoretical principle on the wetting of surface	1
1.2 The surface free energy and contact angle.....	4
1.2.1 The surface free energy.....	4
1.2.2 The contact angle and young's equation.....	4
1.2.3 The relationship on wetting and contact angle.....	5
1.3 The study on the low surface free energy.....	6
1.3.1 Low surface free energy solid.....	6
1.3.2 Fabrication method of hydrophobic surface.....	7
1.4 The acrylate polymers by modification with fluorine.....	9
1.4.1 The knowledge on the fluorine chemistry.....	10
1.4.2 The structure and properties of fluorine-containing polymers.....	10
1.4.3 Fluorine-containing acrylate polymers.....	11
1.4.3.1 The study on fluorine-containing acrylate polymers.....	12
1.4.3.2 The application of fluorine-containing acrylate polymers.....	14
1.5 Content and purposes on the thesis.....	18
References.....	18
2 Preparation and characterization of acrylate copolymer containing fluorine-silicon	27

2.1 Experiment.....	28
2.1.1 Material and Instrument.....	28
2.1.2 Synthesis of the copolymers.....	29
2.1.3 Measurements.....	30
2.1.3.1 Solid content and final conversion.....	30
2.1.3.2 The FTIR characterization of copolymers.....	30
2.1.3.3 The observation of the contact angle.....	31
2.1.3.4 The observation of water absorption.....	31
2.1.3.5 The analysis of XPS.....	31
2.1.3.6 DSC and TGA analysis.....	31
2.2 Results and discussion.....	32
2.2.1 The temperature of polymerization.....	32
2.2.2 The initiator.....	33
2.2.2.1 The dosage of initiator.....	33
2.2.2.2 The initiator joined way.....	34
2.2.3 The FTIR analysis.....	35
2.2.4 The water absorption of the copolymer films	37
2.2.5 The contact angle of the copolymer films	38
2.2.6 The analysis of XPS.....	39
2.2.7 Thermal stability analysis.....	41
2.2.7.1 DSC analysis.....	41
2.2.7.2 TGA analysis.....	43
2.3 The Conclusion of this chapter.....	44
References.....	44

3 The Synthesis and Characterization of Emulsifier-free latex of fluorine-containing acrylate copolymer.....	49
3.1 Experiment.....	50
3.1.1 Material and Instrument.....	50
3.1.2 Synthesis of the copolymers.....	51
3.1.3 Measurements.....	51
3.1.3.1 Solid content and final conversion.....	51
3.1.3.2 The polymerization stability.....	52
3.1.3.3 The stability.....	52
3.1.3.4 The FTIR analysis of copolymers.....	53
3.1.3.5 Diameter distribution of latex particle.....	53
3.1.3.6 Morphology of latex particle.....	53
3.1.3.7 Water absorption.....	53
3.1.3.8 Contact angle.....	53
3.1.3.9 Thermal stability analysis.....	53
3.1.3.10 XPS analysis.....	54
3.2 Results and discussion.....	54
3.2.1 The temperature of polymerization.....	54
3.2.2 The initiator.....	56
3.2.3 The precursor.....	57
3.2.4 The stability of the emulsifier-free latex.....	61
3.2.5 The analysis of the component and structure.....	61
3.2.5.1 The FTIR analysis.....	61
3.2.5.2 XPS analysis.....	63

3.2.6 The morphology and Diameter distribution of emulsifier-free.....	64
3.2.7 The contact angle and water absorption of copolymer film.....	65
3.2.7.1 The contact angle of copolymer film.....	65
3.2.7.2 Water absorption of copolymer film.....	65
3.2.8 Thermal stability of copolymer film.....	66
3.2.8.1 DSC analysis.....	66
3.2.8.2 TGA analysis.....	67
3.2.9 Discussion of Polymerization Mechanism on emulsifier-free latex.....	68
3.3 The Conclusion of this chapter.....	69
References.....	69
4 Conclusion.....	73
Published Patents and Papers During Postgraduate	74
Acknowledgement.....	75

第一章 绪 论

1.1 表面润湿的理论基础

润湿不仅是自然界中最常见的界面现象之一，也在人类的日常生活与工业生产中发挥着重要的作用^[1]。润湿性是固体表面的重要特征之一，其应用极其广泛，如机械的润滑、摩擦、织物的印染、涂料的涂装等等，都与润湿有着密切的关系。因此，润湿性无论是在基础研究还是工程技术领域都引起了非常广泛的关注。近年来，随着微纳米科学技术的不断发展，以及越来越多行业对特殊润湿性能的界面材料的迫切需求，具有特殊润湿性的界面材料引起了人们的广泛关注。

润湿作用是一种界面现象，它是指凝聚态物体表面上的一种流体被另一种与其不相混溶的流体取代的过程。润湿能力就是液体在固体表面铺展的能力。常见的润湿现象是固体表面被液体覆盖的过程，它可分为三种类型：沾湿 (adhesional wetting)、浸湿 (immersional wetting) 与铺展 (spreading wetting)^[2]。

沾湿是将气-液界面与气-固界面转变为液-固界面的过程，在此过程中消失的固-气界面的大小与其后形成的固-液界面的大小是相等的，见图 1.1。

设当各个界面都为单位面积时，从热力学的角度，在等温等压可逆条件下该过程的 Gibbs 自由能的变化值为

$$W_a = -\Delta G = \sigma_{g-s} + \sigma_{g-l} - \sigma_{l-s} \quad (1-1)$$

W_a 称为粘附功，它是液固粘附时系统对外所作的最大功。值愈大，液体愈易润湿固体，液、固界面结合得愈牢固。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库